

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3629269 A1

⑤ Int. Cl. 4:
C07 F 9/24

⑳ Aktenzeichen: P 36 29 269.9
㉔ Anmeldetag: 28. 8. 86
㉕ Offenlegungstag: 10. 3. 88

Behördensigntum

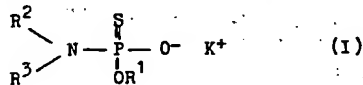
DE 3629269 A1

㉑ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Salbeck, Gerhard, Dr., 6238 Hofheim, DE; Schlicht,
Rainer, 6277 Bad Camberg, DE

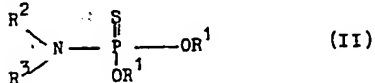
⑤ Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-amido-thiophosphorsäure-Salzen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkylamido-thiophosphat-Salzen der Formel I,



worin

R¹, R³ = Alkyl und R² = Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, wobei eine Verbindung der Formel II



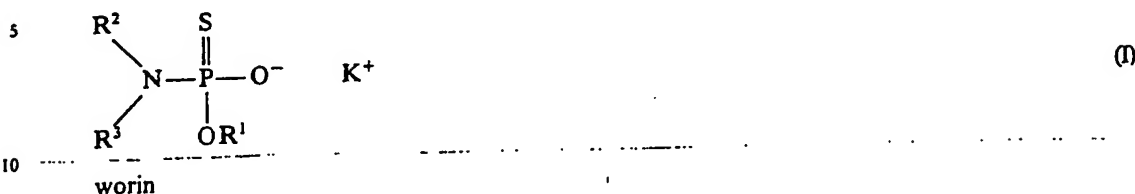
mit Kaliumhydroxid bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird.

DE 3629269 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylamido-thiophosphat-Salzen der Formel I,



worin
 R^1, R^3 = unabhängig voneinander $(\text{C}_1 - \text{C}_{12})$ -Alkyl und
 R^2 = Wasserstoff oder $(\text{C}_1 - \text{C}_{12})$ -Alkyl bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



mit Kaliumhydroxid bei erhöhter Temperatur umsetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion im Temperaturbereich zwischen 80°C und 150°C durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in unpolaren organischen Lösungsmitteln als Lösungsmittel durchführt.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in aromatischen Lösungsmitteln durchführt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man KOH in wäßriger Lösung in die Reaktion einbringt.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylreste für R^1 bis R^3 $(\text{C}_1 - \text{C}_4)$ -Alkyl verwendet.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-amidothiophosphorsäure-
 40 rekalkiumsalzen ausgehend von O,O-Dialkyl-thiophosphorsäureesteramiden.

Verfahren zur Herstellung von O-Alkyl-amido-thiophosphorsäuresalzen aus den entsprechenden Amiden
 sind aus DE-OS 21 35 761, US-PS 36 70 057 und Houben—Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XII/2,
 S. 754 (1964) bekannt.

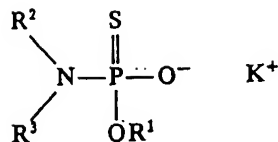
In US-PS 36 70 057 wird die Umsetzung von O,O-Dialkyl-thiophosphorsäureester-N-alkyl-amiden mit Alkali-
 45 metallhydrosulfiden in geeigneten Lösungsmitteln beschrieben. Dieses Verfahren besitzt jedoch den Nachteil,
 daß als Nebenprodukt Mercaptane anfallen, die aufgrund ihrer Giftigkeit und ihres üblen Geruches technisch
 schwierig zu handhaben sind. Eine aufwendige Abwasserreinigung ist deshalb erforderlich.

Ferner wird in dieser Patentschrift offenbart, daß im Falle der Verwendung von O,O-Dialkylphosphorsäure-
 50 esteramiden mit einer nicht-alkylierten Amidogruppe eine Desalkylierung mit Alkalimetallhydroxiden in einem
 Lösungsmittel möglich ist. Diese Aussage, daß bei diesem Verfahren lediglich solche Phosphorsäureesteramide
 einsetzbar sind, die eine unsubstituierte Aminogruppe besitzen, wird durch die obengenannte Literaturstelle aus
 Houben—Weyl bekräftigt. Es wird dort auf die Möglichkeit der Zersetzung der Produkte unter Abspaltung von
 Ammoniak hingewiesen. Zudem ist die Entfernung des entstandenen Alkalichlorides aus der Reaktionslösung
 55 bei diesem Verfahren schwierig und verlustreich, da das Alkalichlorid ein ähnliches Lösungsverhalten wie das
 Reaktionsprodukt besitzt.

Die Desalkylierung von N,N-Dialkyl-thiophosphorsäureesteramiden mittels Dithiocarbaminsäuresalzen ist
 aus DE-OS 21 35 761 bekannt. Auch bei diesem Verfahren ist die Aufarbeitung der Produkte mit erheblichem
 Aufwand verbunden, da die entstehenden Dithiocarbaminsäureester aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt
 60 werden müssen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich N,N-dialkylthiophosphorsäureesteramide mittels Kali-
 umhydroxid bei erhöhter Temperatur in sehr guter Ausbeute desalkylieren lassen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von O-Alkylamido-thiophosphat-Salzen
 der Formel (I)

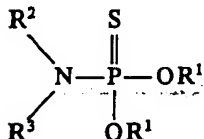


(I)

worin

R^1, R^3 = unabhängig voneinander ($\text{C}_1 - \text{C}$)-Alkyl und
 R^2 = Wasserstoff oder ($\text{C}_1 - \text{C}$)-Alkyl bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel II



(II)

mit Kaliumhydroxid bei erhöhter Temperatur umsetzt.

Bevorzugt wird als Alkylrest in obengenannten Formeln ein ($\text{C}_1 - \text{C}_4$)-Alkyl-Rest eingesetzt. KOH wird insbesondere in etwa stöchiometrischer Menge verwendet. Die Umsetzung verläuft nahezu quantitativ. Ersetzt man KOH als Reaktionspartner durch NaOH, sinken die Ausbeuten drastisch, da Zersetzungsprodukte gebildet werden. Die Tatsache, daß mit KOH eine quantitative Reaktion beobachtet wird, ist daher um so erstaunlicher.

Als Reaktionspartner werden in Abhängigkeit der Reste $\text{R}^1 - \text{R}^3$ Temperaturen zwischen 80°C und 150°C gewählt. Bei diesen Temperaturen destilliert der entstehende Alkohol R^1OH ab. Das gewünschte Endprodukt verbleibt im Rückstand.

Das Verfahren kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart von Wasser oder unpolaren organischen Lösungsmitteln, d. h. aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder auch höhersiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Octan, Dekan oder Kohlenwasserstoffgemischen mit Siedepunkten zwischen 110°C und 200°C durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Reaktion in aromatischen Lösungsmitteln; insbesondere in Xylol, durchgeführt.

Zweckmäßigerweise führt man die Reaktion bei Rückflußtemperatur des Lösungsmittels durch, wobei beide Reaktionspartner gleichzeitig oder nacheinander zum Lösungsmittel zugegeben werden können. Aus der abdestillierten Mischung von Lösungsmittel und Alkohol R^1OH kann der Alkohol destillativ entfernt werden. Das Lösungsmittel kann dann in die Reaktion rückgeführt werden. Diese Herstellungsverfahren kann kontinuierlich erfolgen. Kaliumhydroxid kann in fester Form oder als wäßrige Lösung zugegeben werden. Zweckmäßigerweise wird zur vorgelegten Verbindung der Formel (II) bei Siedetemperatur des Lösungsmittels eine wäßrige Lösung von Kaliumhydroxid zugegeben.

Besonders einfach gestaltet sich die Reaktionsführung, wenn der Alkohol R^1OH mit Wasser mischbar ist. Es ist dann möglich, das Wasser-Alkohol- R^1OH -Gemisch durch Phasentrennung vom Lösungsmittel zu separieren. Aus energetischen Gründen ist es sinnvoll, die wäßrige Kaliumhydroxidlösung so konzentriert wie möglich einzusetzen, um den Energieverbrauch, der zum Verdampfen des Wassers notwendig ist, niedrig zu halten. Prinzipiell kann jedoch eine 10- bis 50%ige Lösung verwendet werden. Die Isolierung der gewünschten Produkte (I) ist sehr leicht durch Filtration möglich, da beim Abkühlen des Reaktionsansatzes die Verbindungen (I) auskristallisieren. Es ist ferner möglich, die Reaktion durch Zugabe von Phasentransferkatalysatoren wie z. B. quartäre Phosphonium- oder Ammoniumverbindungen zu beschleunigen.

Die Verbindungen der Formel (I) sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, vgl. z. B. DE-OS 33 41 669 und DE-OS 26 33 159. Darüber hinaus können die Verbindungen der Formel I als Flotationssammler verwendet werden. Es wurde beobachtet, daß es mit ihrer Hilfe möglich ist, Zink aus Blei-Zinkerzen anzureichern.

Die Verbindungen der Formel II sind aus Z. Obshch. Khim. 25 S. 828 (1955) bekannt und können nach literaturbekanntem Verfahren hergestellt werden.

Die Erfindung wird durch nachstehende Beispiele erläutert.

Beispiel A

Herstellung von Kalium-O-methyl-N-butyl-phosphoramidothioat

Zu 14,2 g (0,072 Mol) O,O-Dimethyl-N-butyl-phosphorthioamidat, das in einem Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rührer und absteigendem Kühler vorgelegt wurde, gab man 4,75 g technisches Ätzkali (85%ig). Unter Rühren wurde die heterogene Mischung langsam auf eine Innentemperatur von 130°C erwärmt. Bei dieser Temperatur trat plötzlich eine exotherme Reaktion ein, wobei die Innentemperatur auf $+160^\circ\text{C}$ anstieg. Das abdestillierende Methanol kondensierte in die Vorlage. Der feste Rückstand besaß einen Schmelzpunkt von $110 - 115^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 15 g ($\approx 95\%$ d. Th.).

BEST AVAILABLE COPY

Beispiel B

Herstellung von Kalium-O-ethyl-N-isopropyl-phosphoramidothioat

5 In einem 2-l-4-Halskolben mit absteigendem Kühler, Dampfsperre, Phasentrenngefäß, Rückführvorrichtung (für das Lösungsmittel) und Tropftrichter, gab man zu 470 ml Xylol 1 Mol (211 g) O,O-Diethyl-N-isopropyl-phosphoramidothioat und erhitzte die Lösung zum Rückfluß. Bei Rückfluß wurde dann eine Lösung von 65,8 g Ätzkali (technisch, 85%ig) in 50 ml Wasser langsam zugetropft. Nach einer Induktionsperiode setzte die Reaktion ein, und es destillierte ein Gemisch aus Wasser, Ethanol und Xylol ab. Das Wasser-Ethanol-Gemisch wurde
 10 im Phasentrenngefäß abgetrennt. Nach Beendigung der Zugabe der Ätzkalilösung wurde noch solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Siedetemperatur des Xylols erreicht wurde. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene Salz abgesaugt und getrocknet. Man erhielt 220 g \pm 91,3% d. Th. Kalium-O-ethyl-N-isopropyl-phosphoramidothioat mit einem Schmelzpunkt von 183°C.

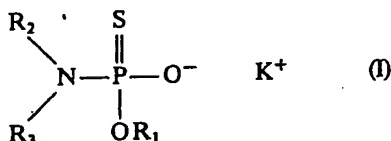
Beispiel C

Herstellung von Kalium-O-ethyl-isopropylamido-phosphoramidothioat

15 In einem 4-Halskolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Destillationsbrücke wurde bei Raumtemperatur 25,7 g O,O-Diethyl-N-isopropyl-phosphoramidothioat unter Rühren auf 130°C erwärmt. Dann wurden
 20 langsam 14,6 g einer 50%igen wäßrigen KOH-Lösung zugetropft. Nach einer Induktionsperiode destilliert ein Ethanol-Wassergemisch ab. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1 Stunde bei 130°C nachgerührt und das Reaktionsgemisch anschließend auf 110°C abgekühlt. Man versetzte mit 28,9 g Wasser und kühlte auf Raumtemperatur ab. Es wurde 43%ige, Äthanolfreie wäßrige Lösung von Kalium-O-ethyl-N-isopropyl-phosphoramidothioat erhalten. Die Gehaltsbestimmung kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden z. B. durch Titration oder Bestimmung der Dichte oder über Hochdruckflüssigchromatografie. Durch Abdestillieren des Wassers
 25 kann auch das reine Salz genommen werden.

Analog der in den Beispielen A oder B beschriebenen Verfahrensweisen können die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

Tabelle 1



Verbindung Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Fp. °C
1	CH ₃	C ₄ H ₉	H	110-115
2	CH ₃	CH ₃	H	88-90
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
4	CH ₃	C ₄ H ₉ (iso)	H	164-166
5	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (iso)	H	183
6	C ₂ H ₅	CH ₃	H	93-96
7	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	165-170
8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	139-142
9	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	H	188-190
10	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₄	H	wachsaartig
11	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	H	168-170
12	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ (iso)	H	172-176
13	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	163-165
14	CH ₃	C ₃ H ₇	H	130-132
15	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ (tert.)	H	

BEST AVAILABLE COPY

German Patent No. 36 29 269 A1
[Description and examples only, as requested.]

Job No.: 2360-102194
Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

Ref.: 2002DE428

BEST AVAILABLE COPY